






**Antireflective composition for a deep ultraviolet photoresist**

**Patent number:** JP2002530696T  
**Publication date:** 2002-09-17  
**Inventor:**  
**Applicant:**  
**Classification:**  
- **International:** **G03F7/09; G03F7/09; (IPC1-7): G03F7/11; H01L21/027**  
- **European:** **G03F7/09A**  
**Application number:** JP20000582851T 19991109  
**Priority number(s):** WO1999EP08571 19991109; US19980195057 19981118

**Also published as:**

 WO0029906 (A3)  
 WO0029906 (A2)  
 EP1131678 (A3)  
 EP1131678 (A2)  
 US6114085 (A1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2002530696T

Abstract of corresponding document: **US6114085**

The present invention relates to a novel antireflecting coating composition, where the composition comprises a polymer, thermal acid generator and a solvent composition. The invention further comprises processes for the use of such a composition in photolithography. The composition strongly absorbs radiation ranging from about 130 nm (nanometer) to about 250 nm.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2002-530696  
(P2002-530696A)

(43) 公表日 平成14年9月17日 (2002.9.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 3 F 7/11  
H 0 1 L 21/027

5 0 3

G 0 3 F 7/11  
H 0 1 L 21/30

5 0 3 2 H 0 2 5  
5 0 2 R 5 F 0 4 6  
5 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-582851(P2000-582851)  
(86) (22) 出願日 平成11年11月9日(1999.11.9)  
(85) 翻訳文提出日 平成13年5月17日(2001.5.17)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP99/08571  
(87) 国際公開番号 WO00/29906  
(87) 国際公開日 平成12年5月25日(2000.5.25)  
(31) 優先権主張番号 09/195,057  
(32) 優先日 平成10年11月18日(1998.11.18)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG

(71) 出願人 クラリアント・インターナショナル・リミテッド  
スイス国、CH-4132 ムッテンツ 1、  
ロートハウスストラッセ、61  
(72) 発明者 バドナマバン・ムニラツナ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08822、フレミントン、サレム・コート、  
104  
(72) 発明者 ダムメル・ラルフ・アール  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08822、フレミントン、クイムビー・レイ  
ン、8  
(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 深紫外線フォトレジスト用の反射防止膜用コーティング組成物

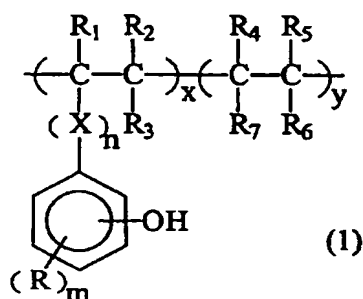
(57) 【要約】

本発明は、ポリマー、熱酸発生剤及び溶剤組成物を含む、新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。  
更に本発明は、フォトリソグラフィにこのような組成物を使用するための方法も含む。この組成物は約130nm (ナノメートル) ~ 約250nm の範囲の放射線を強く吸収する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の構造

【化1】



【式中、

Xは、CO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但しnが0の時は、yは整数であり

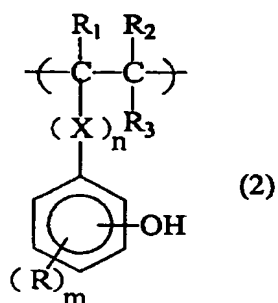
Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、そしてmは1～4であり、

R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、ここで更にR<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する]

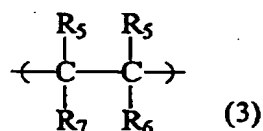
を有するポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び溶剤を含む、フォトレジストのための反射防止膜を作るのに有用な組成物。

【請求項2】 ポリマーが、以下の構造(2)を有する少なくとも一種のフェノール性繰返し単位と、以下の構造(3)を有する少なくとも一種の非芳香族性繰返し単位を含む、請求項1の組成物。

【化2】



## 【化3】



【式中、

XはCO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、mは1～4であり、

R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、更にここで、R<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって、飽和の環または無水物を形成する]

【請求項3】 反射防止膜の吸光パラメータ(k)が、フォトレジストが感度を示す波長において0.3～0.7である、請求項1の組成物。

【請求項4】 非芳香族性単位が、コポリマーの少なくとも約35モル%を構成する、請求項2の組成物。

【請求項5】 架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ樹脂、エポキシアミン樹脂、ブロックドイソシアネート類及びジビニルモノマーから選択される、請求項1の組成物。

【請求項6】 熱酸発生剤が、ニトロベンジルトシレート類、ニトロベンジルベンゼンスルホネート類及びフェノール性スルホネート類から選択される、請求項1の組成物。

【請求項7】 熱酸発生剤が90℃を超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項8】 熱酸発生剤が150℃を超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項9】 熱酸発生剤が190℃を超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項10】 溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びガンマブチロラクトンから選択される、請求項1の組成物。

【請求項11】 ポリマーが、ポリ（ヒドロキシシスチレン-メチルメタクリレート）、ポリ（ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート）、ポリ（ヒドロキシフェニルメタクリレート）及びこれらの混合物から選択される、請求項1の組成物。

【請求項12】 フォトレジストが、130nm～220nmの範囲の波長に対し感度のあるものである、請求項1の組成物。

【請求項13】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項1の組成物。

【請求項14】 ポリヒドロキシシスチレン、ノボラック、ポリアリレート及びポリメチルメタクリレートから選択される他のポリマーを更に含む、請求項1の組成物。

【請求項15】 他のポリマーの量が全固形物の50重量%未満である、請求項14の組成物。

【請求項16】 平滑化剤、染料及び粘着性促進剤から選択される添加物を更に含む、請求項1の組成物。

【請求項17】 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物の層を有し、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜を上記層の上に有する基体を含む物品。

【請求項18】

- a) 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物で基体をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
  - b) この反射防止膜の上にフォトレジスト膜をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
  - c) 上記フォトレジストを像様露光し、
  - d) このフォトレジスト中の像を現像し、
  - e) 場合によっては、上記の露光段階の後に基体をベーク処理する、
- ことを含む、像形成方法。

【請求項19】 フォトレジストが、130nm ～220nm の範囲の波長で像様露光される、請求項18の方法。

【請求項20】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項18の方法。

【請求項21】 反射防止膜を、90℃を超える温度でベーク処理する、請求項18の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【背景】**

本発明は、新規の反射防止膜用コーティング組成物、及び反射性の基体とフォトレジスト膜との間に該新規反射防止膜用コーティング組成物の薄い層を作ることによって、イメージプロセッシングに上記組成物を使用することに関する。この組成物は、フォトリソグラフィ技術、特に深紫外線(deep ultraviolet radiation)を必要とするフォトリソグラフィ技術による半導体デバイスの製造に特に有用である。

**【0002】**

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップ及び集積回路の製造など、微細化された電子部品を製造するためのマイクロリソグラフィプロセスに使用される。一般的に、これらのプロセスでは、まず、フォトレジスト組成物のフィルムの薄い塗膜を、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基体材料に塗布する。次いで、このコーティングされた基体をベーク処理して、フォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、塗膜を基体上に定着させる。次に、この基体のコーティングされそしてベーク処理された表面を像様露光に付す。

**【0003】**

この露光処理は、コーティングされた表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線の放射エネルギーが、現在、マイクロリソグラフィプロセスで通常使用されている放射線種である。この像様露光の後、このコーティングされた基体を現像剤溶液で処理して、フォトレジストの露光された領域もしくは露光されていない領域を溶解除去する。

**【0004】**

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、そのため、このような微細化に伴う問題を解決するために、より一層短い波長の放射線に対し感度を示す新しいタイプのフォトレジストが使用されており、また更に、精巧なマルチレベルシステムも採用されている。

**【0005】**

1/4 ミクロン未満の大きさの図形の像をパターン生成するためには、高解像度で、化学増幅型の深紫外線(100~300nm)ポジ及びネガ型フォトレジストを利用することができる。微細化に大きな進展をもたらした二つの主要な深紫外線(UV)露光技術があり、すなわちこれは248nm 及び193nm の放射線を放つレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628号、米国特許第5,350,660号、欧州特許出願公開第794458号及び英国特許出願公開第2320718号に記載されている。なおこれらの特許の内容はここに掲載されたものとする。248nm用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びそのコポリマーに基づく。一方、193nm 露光用のフォトレジストは、芳香族物質がこの波長の光を通さないため非芳香族系のポリマーを必要とする。それゆえ、芳香族系物質を使用しないことによるエッチングに対する耐性の損失分を補うために、一般的に、このポリマーには脂環式炭化水素が組み込まれる。更に、低波長では、基体からの反射が、フォトレジストのリソグラフィ性能にとって益々有害なものとなる。それゆえ、このような波長においては、反射防止膜が極めて重要となる。

#### 【0006】

高反射性の基体からの光の背面反射(back reflection)により生ずる問題を低減するには、フォトリソグラフィに高吸光性の反射防止膜を使用することがより簡単なアプローチの一つである。背面反射による二つの主要な問題は、薄膜干渉効果(thin film interference effects)と反射ノッチング(reflective notching)である。薄膜干渉または定在波は、レジストの厚さが変化することにより生ずるレジスト膜における全光強度の変動によって、微小線幅寸法(critical line width dimensions)を変化させる。反射ノッチングは、多段表面を含む基体上でフォトレジストをパターン生成させる時に酷くなり、フォトレジスト膜中に光が散乱することにより線幅変動が起こり、更に、極端な場合にはフォトレジストが完全に失われた領域さえも生ずる。

#### 【0007】

従来は、これらの反射による問題を解決するためには、着色されたフォトレジストが使用されてきた。しかし、着色されたレジストは、基体からの反射を軽減



はするが、これを実質的に無くすものではないということは一般的に知られている。加えて、着色されたレジストは、起こるかもしれない染料の昇華とレジスト膜中での染料の相容性の無さと相成って、フォトレジストのリソグラフィ性能も低下させる。

#### 【0008】

線幅変動の更なる軽減または排除が必要な場合は、底層反射防止膜の使用が、反射の排除のための最良の解決策を提供する。底層反射防止膜は、フォトレジストの塗布及び露光の前に基体に塗布される。レジストは像様露光されそして現像される。次いで、露光された領域の反射防止膜を、典型的には酸素プラズマによりエッチングし、こうしてレジストパターンが基体に転写される。反射防止膜のエッチング速度は、エッチングプロセスの間にレジスト膜が過度に損失されることなく反射防止膜がエッチングされるように、フォトレジストと比較して比較的速いものであるべきである。無機系の反射防止膜には、30 NM の範囲の、TiN、TiON、TiW 及び“スピン-オン(spin-on)”有機ポリマーなどの膜があり、これらはC.Nolscher et al., Proc SPIE vol. 1086, p242(1989); K.Bather, H.Schreiber, Thin solid films, 200, 93, (1991); G.Czech et al., Microelectronic Engineering, 21, P.51 (1993)に論じられている。無機系のB.A.R.C (底層反射防止膜)は、膜の厚さ、膜の均一性、特殊な塗布装置、レジストを塗布する前の複雑な粘着性促進技術、別途のドライエッチングパターン転写段階、及び除去のためのドライエッチングについて厳密な制御を必要とする。

#### 【0009】

有機系の反射防止膜の方が好ましく、これは、ポリマーコーティング材料に染料を添加することによって調合されている(Proc. SPIE, Vol. 1086(1989), p. 106)。このような染料がブレンドされたコーティング材料の問題としては、1) 回転塗布の間のポリマーと染料成分との分離、2) レジスト溶剤中への染料のストリップング及び3) ベーク処理の際のレジストへの熱拡散、などがある。これらの全てが、フォトレジストの性質の劣化を招き、それゆえ好ましい組成物ではない。

#### 【0010】

吸光性の成膜性ポリマーも一つの選択肢である。欧州特許出願公開第583, 205号に記載のように、ポリマー性有機反射防止膜用コーティング材料は当業界において公知である。なおこの欧州特許の内容はここに掲載されたものとする。しかし、欧州特許出願公開第583, 205号に開示されるこの反射防止膜は、シクロヘキサノン及びシクロペンタノンなどの有機溶剤から塗布される。このような有機溶剤を用いて作業することに潜在する危険性のために、反射防止膜用コーティング材料の固形成分が両方とも可溶性でありそして毒性による危険性がより低い溶剤から回転塗布可能な、米国特許第5, 652, 317号に開示されるような反射防止膜用コーティング組成物が開発された。半導体工業において毒性が低いことが知られている好ましい溶剤は、中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)及び乳酸エチル(EL)である。上記の好ましい低毒性の溶剤中に可溶性の反射防止膜用コーティング材料を使用することの他の利点は、反射防止膜のエッジビードを除去するのにもこれらと同じ溶剤を使用できること及び何ら付加的な危険性または機器への支出を負う必要がないことである。それは、なぜならばこれらの溶剤はフォトレジストに及びフォトレジストの加工処理にも使用されるからである。従来技術に開示された発明のポリマーは、ポリマーの主鎖から発色団が懸垂しそしてこの——典型的には芳香族の——発色団が、フォトレジストを露光する436nm、365nm及び248nmなどの波長の放射線を吸収するポリマーである。これらのポリマーは、193nmに感応性のフォトレジストのための反射防止膜として使用した場合には有効ではないことが判明した。このような反射防止性ポリマーは芳香族の性質が非常に強く、それゆえ反射性が強すぎて、吸光体と言うよりはむしろ鏡として作用するものと考えられる。更に、芳香族の性質が強いこれらのポリマーは、193nm露光に使用される新しいタイプの非芳香族系のフォトレジストに対してドライエッチング速度が低すぎるため、像形成及びエッチングに際して有効でない。反射防止膜のドライエッチング速度がこれの上に塗布されたフォトレジストのエッチング速度に近いかもしくはこれより遅いと、フォトレジストパターンは損傷を受けるかまたは基体に正確に転写されない恐れがある。

【0011】

欧州特許出願公開第542 008 号に開示される反射防止膜用コーティング組成物は、高芳香族性のポリマー、例えばノボラック、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノールとスチレンもしくはアルファメチルスチレンとのコポリマー、などに基づく。更に、この反射防止膜は、フォトレジストと架橋可能でなければならず、一方ここで、このフォトレジストは、248nm に感応性のポリビニルフェノール樹脂に基づくものである。しかし、この反射防止膜とフォトレジストの高芳香族性並びにノボラック、ポリビニルフェノールなどの低いエッチング速度は、193nm での像形成プロセスには不利である。それゆえ、230nm 未満での露光で有効に機能する底層反射防止膜を持つ必要がある。

#### 【0012】

本発明の新規反射防止膜は、良好なドライエッチング性を有し、フォトレジストから基体への良好な像転写を可能とし、そしてまた、特に193nm において、反射ノッチング及び線幅変動または定在波を防止する良好な吸光特性を有することが分かった。加えて、反射防止膜とフォトレジスト膜とが互いに混合されることも実質的にない。該反射防止膜用コーティング材料は、良好な溶液安定性をも有し、そして良好な塗膜品質を持った格別薄い膜を形成する。このような薄い膜の形成は、リソグラフィにとって特に有利である。該反射防止膜を像形成プロセスにおいてフォトレジストと共に使用すると、鮮明な像が得られる。

#### 【0013】

##### 【要約】

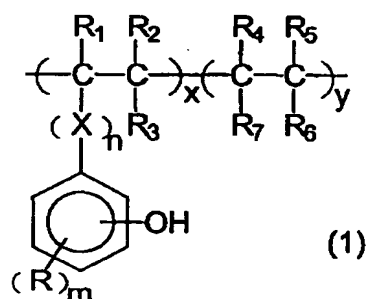
本発明は、コポリマー、熱酸発生剤(thermal acid generator)及び溶剤組成物を含んでなる、フォトレジストと使用するのに適した新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。更に本発明は、このような組成物をフォトリソグラフィに使用する方法も含む。該組成物は、約130nm (ナノメートル)～約250nm の範囲の放射線を強く吸収する。

#### 【0014】

該新規組成物のポリマーは以下の構造を有する。

#### 【0015】

##### 【化4】



## 【0016】

[式中、

Xは、CO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但し、nが0の時は、yは整数であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、そしてmは1~4であり、

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、ここで更に、R<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって飽和した環または無水物を形成する]

好ましくは、上記ポリマーは、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)またはこれらの混合物である。

## 【0017】

上記熱酸発生剤は、90℃を超える温度、好ましくは150℃を超える温度、より好ましくは190℃を超える温度で活性化される。

## 【0018】

該新規組成物の溶剤は、有機溶剤、特に毒性が低く、加えて良好なコーティング特性と溶解特性とを持った溶剤である。毒性が低いことで周知であり及び本組成物の固形成分を溶解するのに有用でもある、好ましく選択される有機溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)及び2-ヘプタノンである。但

し、他の低毒性の溶剤も、単独でまたは混合物として使用できる。

#### 【0019】

本発明は、該新規反射防止膜用コーティング組成物の層が与えられ、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜をその上に有する基体からなる物品にも関する。

#### 【0020】

更に本発明は、基体上で像を形成する方法も含む。基体を、本発明の反射防止膜でコーティングしそして加熱して、残留溶剤の除去及び塗膜の不溶化を行う。次いで、フォトレジスト溶液からの膜を上記の反射防止膜の上に作り、そして更に加熱してフォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジスト膜を、約130nm～約300nmの範囲の紫外線を用いてマスクを通して像様露光し、ここで、上記フォトレジストは、好ましくは193nmに感度を示す非芳香族系のポリマーを含み、そして水性アルカリ性現像剤中で処理してフォトレジストパターンを得る。好ましくは、上記フォトレジストは、非芳香族系ポリマー、光活性化合物及びフォトレジスト溶剤を含む。上記基体は、現像段階の前及び後に加熱処理して、より高品質の像を得ることもできる。次いで、露光された反射防止膜を、通常は酸素含有プラズマ中で、ドライエッチングすることができ、この際、フォトレジストパターンはエッチングマスクとして働く。

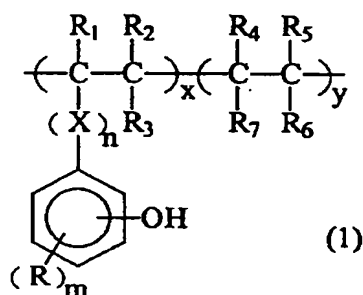
#### 【0021】

##### 【詳細な説明】

本発明は、ポリマー、架橋剤、熱酸発生剤及び溶剤組成物を含む、新規の反射防止膜用コーティング組成物に関する。更に本発明は、この組成物をフォトリソグラフィに使用する方法も含む。該新規組成物のポリマーは以下の構造を有する。

#### 【0022】

##### 【化5】



## 【0023】

[式中

Xは、CO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但しnが0の場合は、yは整数であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、そしてmは1~4であり、

R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、ここで更に、R<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する]

このポリマーは、深紫外線領域の放射線を吸収するのに特に有効であり、約193nm でより一層有効である。

## 【0024】

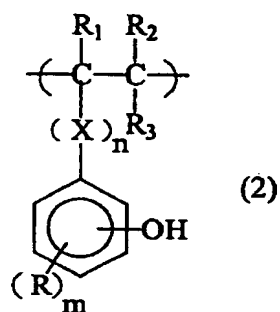
本発明のポリマーは、フェノール単位だけからなるホモポリマーであることができ、この場合は、XはCO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、nは1、yは0である。このようなホモポリマーの一例は、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)である。本発明は、主たるポリマー性成分としてはポリヒドロキシスチレンまたはノボラックは除く。

## 【0025】

本発明のポリマーには、以下の構造(2)の少なくとも一種のフェノール性繰返し単位及び以下の構造(3)の少なくとも一種の非芳香族性繰返し単位を含むコポリマーも包含され得る。

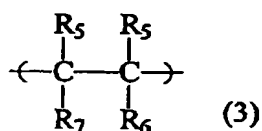
【0026】

【化6】



【0027】

【化7】



【0028】

上記フェノール性単位は、架橋部位と深紫外線領域の吸収のための発色団の両方を提供する。ヒドロキシル基は、好ましくはオルト位またはパラ位に、より好ましくはパラ位に位置する。他の置換基は、これらが芳香族性のものではなく、かつ長波紫外線、すなわち320nm ~450nm の波長の吸収を導くかもしれない共役を含まないかぎり、芳香族環上に存在していてもよい。フェノールに共役する-N=N- または-C=C- などの置換基は除かれるであろう。芳香族環の置換基は、好ましくは、水素、アルキル、アルコキシ、エステル、ニトロまたはハロゲンであり、これらの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アセトキシ及びクロロ、より好ましくは水素、ニトロまたはアルキルである。フェノールは主鎖に直接または連結基Xを介して結合することができる。ここで、Xは、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> またはO、好ましくはCO<sub>2</sub> である。上記コポリマーは、反射防止膜に所望とされる特性に依存して、一種のフェノール性単位あるいは二種またはそれ以上のフェノール性単位の混合物からなることができる。ある種の性質、例えば粘着性、溶解性、吸光性

及び成膜性などを向上させるために種々の置換基を用いることができる。非芳香族性モノマーと重合するのに好ましいフェノール性モノマーは、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシフェニルメタクリレート、またはこれらの混合物である。

#### 【0029】

非芳香族性単位は、芳香族基を含まない如何なる不飽和単位であってもよい。重合に有用なこのモノマーの具体例は、アクリル酸もしくはメタクリル酸、アクリレート、メタクリレート、無水マレイン酸、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどである。この非芳香族性モノマーは、反射防止膜に所望とされる特性に依存して、単独でまたは二種またはそれ以上の非芳香族性モノマーの混合物として使用できる。ある種の性質、例えば粘着性、溶解性、吸光性及び成膜性を向上させるために種々の置換基を用いることができる。

#### 【0030】

コポリマー中のフェノール性単位と非芳香族性単位との比率は、反射防止膜に必要とされる性質に従って変動し得る。特にフェノール性モノマーとしてヒドロキシスチレンまたはその誘導体を使用された場合には、フェノール性単位は、好ましくは約35モル%～約65モル%、より好ましくは約45モル%～約55モル%の範囲である。

#### 【0031】

該新規組成物の193nmでの吸光パラメータ(k)は、偏光解析法を用いて測定して約0.3～約0.7、好ましくは約0.5～約0.65の範囲である。屈折率(n)の値は、約1.25～約1.9の範囲である。該組成物の193nmでの良好な吸光特性のために、約40nmのオーターの非常に薄い反射防止膜を使用することができる。これは、非芳香族系のフォトレジスト、例えば193nmに感応性のフォトレジストを用いた際に、そのフォトレジスト膜が薄くそして反射防止膜に対しエッチングマスクとして働かなければならない時に特に有利である。好ましくは、該反射防止膜の膜厚は150nm未満、より好ましくは90nm未満である。

#### 【0032】

本発明のポリマーは、業界で公知の標準的な重合方法によって製造することができる。この様な方法の例は、フリーラジカルアニオンまたはカチオン共重合技



術である。このポリマーは、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合またはその他の類似の重合法によって合成することができる。またこのポリマーは、キャップされたモノマーから合成することもでき、例えばフェノール性モノマーのヒドロキシル基を、重合の前にアセトキシなどの基でブロックし、次いでポリマーの合成後にそのキャップを加水分解して、本新規組成物のポリマーを生成する。このコポリマーは、ランダム、ブロック、グラフトなどの様々な構造を有することができる。このポリマーの重量平均分子量は、1500～約50,000、好ましくは4,000～約30,000、より好ましくは5,000～約20,000の範囲であることができる。重量平均分子量が1,500未満であると、反射防止膜に良好な成膜性が得られず、一方、重量平均分子量が高すぎると、溶解性、貯蔵安定性などの性質が悪くなる恐れがある。

#### 【0033】

本発明の組成物には様々な架橋剤を使用することができる。使用されたポリマーを酸の存在下に架橋し得るものであれば、如何なる適当な架橋剤でも使用することができる。このような架橋剤の例は、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ及びエポキシアミン樹脂、ブロックダイソシアネート類、及びジビニルモノマーである。ヘキサメトキシメチルメラミンなどのメラミン類、テトラキス（メトキシメチル）グリコルリルなどのグリコルリル類、及び2,6-ビスヒドロキシメチルp-クレゾールなどの芳香族メチロール類が好ましい。

#### 【0034】

本発明の熱酸発生剤は、90℃より高く、250℃未満の温度に加熱された際に、酸を発生する化合物である。この酸は、架橋剤と一緒にあってポリマーを架橋させる。熱処理した後の該反射防止膜は、フォトレジストをコーティングするのに使用した溶剤中に不溶性になり、更には、フォトレジストを像形成するのに使用するアルカリ性現像剤にも不溶性である。好ましくは、該熱酸発生剤は、90℃で、より好ましくは150℃で、更により好ましくは190℃で活性化する。該反射防止膜は、塗膜を架橋させるのに十分な期間、加熱する。熱酸発生剤の例は、ニトロベンジルトシレート類、例えば2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベ

ンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレート； ニトロベンジルベンゼンスルホネート類、例えば2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネート； フェノールスルホネートエステル類、例えばフェニル、4-メトキシベンゼンスルホネートである。

#### 【0035】

該新規反射防止膜用コーティング組成物においては、遊離の酸も使用できるが、熱酸発生剤の方が好ましい。なぜならば、もしポリマーが溶液中で架橋し得る場合は、反射防止膜用コーティング組成物の溶液の貯蔵安定性は、時間が経つにつれ、酸の存在によって影響を受ける可能性があるからである。熱酸発生剤は、反射防止膜を基体上で加熱した時にしか活性化されない。ポリマーを効果的に架橋させるには熱酸発生剤が好ましいが、加熱することによってポリマーが架橋する場合には、ポリマーと架橋剤を含む反射防止膜用コーティング組成物を使用することもできる。

#### 【0036】

本組成物中でのコポリマーの量は、この組成物の固体部分に対して、約90重量%～約50重量%、好ましくは約85重量%～約70重量%、より好ましくは約80重量%～約70重量%の範囲で変動し得る。本組成物中での架橋剤の量は、この組成物の固体部分に対して、5重量%～約50重量%、好ましくは15重量%～約30重量%の範囲で変動し得る。本組成物中での熱酸発生剤の量は、この組成物の固体部分に対して0.1重量%～約5重量%、好ましくは0.5重量%～約3重量%、より好ましくは1重量%～約2重量%の範囲で変動し得る。

#### 【0037】

本組成物に混合物としてまたは単独で利用できる典型的な溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、及び乳酸エチル(EL)、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びガンマブチロラクトンであり、但し、PGME、PGMEA及びELまたはこれらの混合物が好ましい。毒性が低く、良好なコーティング特性及び溶解特性を持つ溶剤が一般的に好まれる。

## 【0038】

該反射防止膜用コーティング組成物は、本発明のコポリマー、架橋剤及び熱酸発生剤と、適当な溶剤または溶剤混合物を含む。該コーティング組成物の性能を高めるために他の成分を加えてもよく、このような他の成分には、例えばモノマー性染料、低級アルコール、表面平滑化剤、粘着性促進剤、消泡剤などがある。他のポリマー、例えばノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアクリレートなどは、該コーティング組成物の性能が悪影響を受けない限り加えてもよい。このポリマーの量は、好ましくは、該組成物の全固形物の50重量%未満、より好ましくは20重量%未満、更により好ましくは10重量%未満に維持される

該反射防止膜は基体の上にコーティングされ、更にドライエッチングに付されるので、半導体デバイスの性質が悪影響を受けないように、膜が十分に金属イオン濃度が低いこと及び十分な純度を有することが望まれる。それゆえ、金属イオン濃度を低め及び異物を減らすために、ポリマーの溶液をイオン交換カラム中に通したり、濾過及び抽出するなどの処理が使用できる。

## 【0039】

該反射防止膜用コーティング組成物は、当業者には周知の技術、例えば浸漬法、回転塗布法または吹付け法を用いて基体上にコーティングされる。該反射防止膜の膜厚は約20nm～約200nmの範囲である。最適な膜圧は、当業界において周知な通り、定在波がフォトレジストに観測されないところで決定される。予期できないことには、該新規組成物では、その膜の優れた吸光性及び屈折率特性のために、非常に薄い塗膜を使用できることが見出された。この塗膜は、残留溶剤を除去し及び架橋を誘発するのに十分な時間、ホットプレート上または熱対流炉で更に加熱され、これによって該反射防止膜が不溶化され、反射防止膜とフォトレジスト層との間の相互混合が阻止される。

## 【0040】

フォトレジストは、これに含まれる光活性化合物と該反射防止膜とが、像形成プロセスに使用する露光波長で吸光することを条件に、半導体工業において使用される如何なるタイプのものでもよい。

## 【0041】

フォトリソスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトリソスト組成物を像露光した場合は、リソスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対して溶けにくくなり（例えば、架橋反応が起こる）、一方フォトリソスト膜の非露光領域はこのような溶液に対して比較的可溶性のままに維持される。それゆえ、露光したネガ型リソストを現像剤で処理することにより、フォトリソスト膜の非露光領域が除去され、そして膜にネガ型の像が形成される。それにより、フォトリソスト組成物が付着していたその下の基体表面の所望の部分が裸出される。

## 【0042】

一方、ポジ型フォトリソスト組成物を像露光した場合には、フォトリソスト組成物の露光された領域が現像剤溶液に対してより可溶性になり（例えば、転位反応が起こる）、そして非露光領域は、現像剤溶液に対して比較的不溶性のまま維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトリソストを現像剤で処理することにより、膜の露光領域が除去されそしてフォトリソスト膜にポジ型の像が形成する。この場合も、下にある表面の所望の部分が裸出される。

## 【0043】

ポジ型フォトリソスト組成物は、通常、ネガ型リソストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型リソストよりも好まれている。フォトリソスト解像度とは、リソスト組成物が露光及び現像処理の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小の図形と定義される。現在、多くの製造用途において、1ミクロン未満のオーダーのリソスト解像度が必要とされている。さらに、現像したフォトリソストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概において望まれる。このようなリソスト膜の現像領域と非現像領域との間の明確な区分けが、マスク像の基体への正確なパターン転写を導く。このことは、最近の微細化傾向がデバイス上での微小寸法を小さくしているので、より一層重要になっている。

## 【0044】

半ミクロン以下の図形が必要な場合は、約130nm ～約250nm の範囲の短波長に

感度を示すフォトレジストも使用できる。特に好ましいフォトレジストは、非芳香族系のポリマー、光酸発生剤、場合によっては溶解抑制剤、及び溶剤を含むものである。従来技術で公知の193nm に感度を示すフォトレジストは、欧州特許出願公開第794458号、国際特許出願公開第97/33198号及び米国特許第5,585,219号に記載されている。なお、これらの特許文献の内容は本書に掲載されたものとする。ただし、193nm に感度を示す如何なるフォトレジストでも、本発明の反射防止膜組成物の上に使用することができる。

#### 【0045】

更に本発明の方法は、該新規反射防止膜で基体をコーティングすること、及びそのコーティング用溶剤を除去するのに十分であってかつその塗膜がフォトレジストのコーティング溶液または水性アルカリ性現像剤中に不溶性になるのに十分な程度までポリマーを架橋するのに十分な時間、温度でホットプレート上または熱対流炉で加熱することを含む。また、当業界において周知の方法を用いて、エッジビード除去剤を使用して基体の縁部の所を一掃することもできる。好ましい温度範囲は約90℃～約250℃である。温度が90℃未満であると、溶剤の除去または架橋の程度が不十分であり、一方、250℃を超える温度では、該組成物が化学的に不安定になることがある。次いで、フォトレジストの膜を該反射防止膜の上にコーティングしそしてベーク処理して、フォトレジスト溶剤を実質的に除去する。このフォトレジストは次いで像様露光し、そして水性現像剤中で現像して、処理されたフォトレジストを除去する。現像剤は、好ましくは、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムを含む水性アルカリ性溶液である。現像の前及び露光の後に任意の加熱処理段階を該プロセスに組み入れることができる。フォトレジストをコーティング及び像形成する方法は当業者には周知であり、使用した特定のレジストのタイプに合わせて最適化される。次いで、パターン生成された基体を適当なエッチング室でドライエッチングして反射防止膜の露光された部分を除去する。この際、残留したフォトレジストはエッチングマスクとして働く。

#### 【0046】

反射防止膜とフォトレジストとの間に中間層を入れて、これらが混ざり合うのを防ぐこともでき、これも本発明の範囲内に含まれるものとする。この中間層は

溶剤から投入(casting)される不活性のポリマーであり、この例はポリスルホン類及びポリイミド類である。

#### 【0047】

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は本発明の範囲をどのようにも限定または減縮することを意図したものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を与えるものと解釈すべきではない。

#### 【0048】

##### 【実施例】

##### 例1

本発明の反射防止膜の上にコーティングするのに使用するフォトレジストを、メバロノラクトンメタクリレートと2-メチルアダマンチルメタクリレートとのコポリマー3.331 g、ジフェニルイオドニウムノナフルオロ-1-ブタンスルホネート0.1361 g、ピペリジンエタノール0.00265 g及び乳酸エチル20 gを用いて調合した。この溶液を、0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過した。このフォトレジスト溶液を500nm 厚でコーティングしそして115  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを、193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際のその線と空間のパターンは、許容できない定在波を示した。

##### 例2 (比較例)

ポリ(4-ヒドロキシシスチレン)1.0 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコリル(ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytac Industriesから入手できるPowderlink<sup>(R)</sup>) 0.299 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.013 gを乳酸エチル49.0 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜用コーティング組成物でコーティングしたシリコンウェハを220  $^{\circ}\text{C}$ の温度で60秒間ベーク処理し、次いでJ. A. Woollam<sup>(R)</sup> VASE分光偏光解析計を用いて185 ~1000nm範囲で分光偏光解析法により分析することによってその反射防止

膜の  $n$  (屈折率) 及び  $k$  (吸光パラメータ) を得た。データは6つの入射角 ( $55 \sim 80^\circ$  の範囲で  $5^\circ$  つづ変動させる) で450種の波長で収集し、2500個を超える個々の偏光解析測定値を得た。全ての測定値は動的平均法(dynamic averaging)を用いた。動的平均法は、ランプの出力が著しく下げられるDUV 範囲において有用である。

#### 【0049】

先ず、上記の膜が純粋な誘電体(すなわち透明)であると仮定して、400nm を超える波長範囲でこの膜を分析した。この分析により、一つの未知の膜厚、並びに長波長範囲について屈折率  $n$  の実部を表す一組のコーシー係数が測定された。従前の分析から公知の膜厚を用いて、次いでデータを各々の波長で分析すると、各々の膜に対し一組の分散曲線  $n$  (屈折率) 及び  $k$  (吸光パラメータ) が得られる。各々の膜をこの方法を用いて分析した。屈折率は1.73と測定され、そして吸光パラメータは0.9013であった。

#### 【0050】

上記の反射防止膜用コーティング調合物の性能を、例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いて、シリコンウェハ上に厚さ約40nmの膜をコーティングし、そして200℃で60秒間ベーク処理した。次いで、例1からのフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115℃でベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。このフォトレジスト像には定在波が観察された。

#### 例3

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 6g、2,6ビスヒドロキシメチルp-クレゾール1.8g及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.078gを、乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの1:1混合物48g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 $\mu$ m及び0.2 $\mu$ mフィルターを通して濾過した。この反射防止膜の  $n$  (屈折率) 及び  $k$  (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして

得た。屈折率は1.466 そして吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 中に60秒間浸漬した際のこの反射防止膜の膜厚損失分は1.8 %未満であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いて約40nmの厚さの膜をシリコンウェハ上にコーティングしそしてこれを200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理し、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した線及び空間のパターンは定在波を示さず、該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例4

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、2,6-ビスヒドロキシメチルp-クレゾール0.9 g 及びp-トルエンスルホン酸一水和物0.0039 g を、乳酸エチル27 g 中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45及び0.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いて濾過した。この反射防止膜のn (屈折率) 及びk (吸光パラメータ) を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466 であり、そして吸光パラメータは0.576 であった。200 °Cで60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0 %であった。例1のフォトレジストを用いてこの反射防止膜用コーティング調合物の性能を評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nmの厚さの膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nm の厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いでこのウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際の線及び空間のパターンは定在波を示さず、該底層反



射防止膜の有効性が示された。

#### 例5

ポリ(4-ヒドロキシシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、2,6-ビスヒドロキシメチルp-クレゾール0.9 g及びn-ニトロベンジルトシレート0.0039 gを、乳酸エチル27 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を、0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466そして吸光パラメータは0.576であった。200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nmの厚さの膜をコーティングしそして200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそしてこれを115  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを110  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した線と空間のパターンは定在波を示さず、これにより該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例6

ポリ(4-ヒドロキシシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48)) 3 g、Cymel(R) 324(ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industries Inc.から入手できる)0.9 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.0195 gを乳酸エチル27 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.466及び吸光パラメータは0.576であった。200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止

膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200℃で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、ウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、これにより該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例7

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75g、Cymel (R) 324(ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytac Industriesから入手できる)0.112g、2,6-ビス(ヒドロキシメチルp-クレゾール)0.112g及びp-ニトロベンジルトシレート0.0097gを乳酸エチル36.25g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 $\mu$ m及び0.2 $\mu$ mフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.452及び吸光パラメータは0.555であった。200℃で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200℃で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際の線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例8

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコリリル(Powderlink (R)、ニュージャージー州、ウエストパターソン在のCytac Industriesから入手できる) 0.224 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.0097 gを乳酸エチル36.25 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.442 及び吸光パラメータは0.532 であった。200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハに約40nmの厚さの膜をコーティングしそして200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いでこのウェハを193nm露光ツールを用いて像露光した。この露光されたウェハを110  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時の線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例9

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、ヘキサメトキシメチルメラミン0.13 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.0097 gを乳酸エチル36.25 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.445 及び吸光パラメータは0.545 であった。200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を、例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハに約

40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いでこのウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例10

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、ヘキサメトキシメチルメラミン0.224 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.0195 gを乳酸エチル36.25 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45 µm及び0.2 µmフィルターを通して濾過した。この反射防止膜のn(屈折率)及びk(吸光パラメータ)を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.455及び吸光パラメータは0.536であった。200 °Cで60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200 °Cで60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115 °Cで60秒間ベーク処理した。次いでこのウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110 °Cで60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例11

ポリ(4-ヒドロキシスチレン-コ-メチルメタクリレート(52:48))0.75 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(Powderlink (R)、ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytec Industriesから入手できる)0.32 g及びp-

ニトロベンジルトシレート0.0214 gを乳酸エチル36.40 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を0.45  $\mu\text{m}$ 及び0.2  $\mu\text{m}$ のフィルターを通して濾過した。この反射防止膜の $n$ （屈折率）及び $k$ （吸光パラメータ）を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.456 及び吸光パラメータは0.542 であった。200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 中で60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm 露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110  $^{\circ}\text{C}$ で60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時の線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例12

2-ヒドロキシフェニルメタクリレート35.6 g (0.2モル) 及びメチルメタクリレート5.01 g (0.05 モル) を無水テトラヒドロフラン60.92 g中に溶解し、そしてこの溶液に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 4.06 gを加えた。この内容物を窒素雰囲気下に70 $^{\circ}\text{C}$ で5時間攪拌した。その粘性のある溶液をイソプロパノールに注ぎ入れ、そして生じた析出物を洗浄しそしてイソプロパノール中で更に二回再析出させた。それによって40 gのポリマーが単離され、これを減圧下に乾燥した。

#### 例13

例12で製造したポリ(2-ヒドロキシフェニルメタクリレート-コ-メチルメタクリレート)1.0 g、テトラキス(メトキシメチル)グリコルリル(Powderlink (R)、ニュージャージー州、ウエスト・パターソン在のCytac Industriesから入手できる)0.32 g及びp-ニトロベンジルトシレート0.013 gを乳酸エチル49.0 g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液

を $0.45\mu\text{m}$ 及び $0.2\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜の $n$ （屈折率）及び $k$ （吸光パラメータ）を例2に記載のようにして求めた。屈折率は1.806 及び吸光パラメータは0.58であった。200℃で60秒間ベーク処理しそしてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に60秒間浸漬した時のこの反射防止膜の膜厚の損失分は0%であった。この反射防止膜用コーティング調合物の性能を例1のフォトレジストを用いて評価した。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェア上に約40nm厚の膜をコーティングしそして200℃で60秒間ベーク処理した。次いで、例1のフォトレジスト溶液を500nmの厚さでコーティングしそして115℃で60秒間ベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて像様露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理しそして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した際のその線と空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

#### 例14

o-ヒドロキシフェニルメタクリレート53.4g(0.3モル)を無水テトラヒドロフラン80.1g中に溶解し、そしてこの溶液に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)5.34gを加えた。その内容物を窒素雰囲気下に70℃で5時間攪拌した。その粘性のある溶液をイソプロパノール中に注ぎ入れ、そして生じた析出物を洗浄しそしてイソプロパノール中で更に2回再析出させた。これによって40gのポリマーが単離され、これを減圧下に乾燥した。

#### 例15

例14で製造したポリ(2-ヒドロキシフェニルメタクリレート)1.0g、テトラキス(メトキシメチル)グリコリル(ニュージャージー州、ウエスト・パターン在のCytac Industriesから入手できるPowderlink<sup>(R)</sup>)0.294g及びp-ニトロベンジルトシレート0.013gを乳酸エチル49g中に溶解することによって反射防止膜用コーティング組成物を調製した。この溶液を $0.45\mu\text{m}$ 及び $0.2\mu\text{m}$ フィルターを通して濾過した。この反射防止膜用コーティング組成物でコーティングしたシリコンウェアを220℃の温度で60秒間ベーク処理し、そして193nmで偏光解析

計により  $n$  及び  $k$  値を測定することによって、この反射防止膜の  $n$  (屈折率) 及び  $k$  (吸光パラメータ) を求めた。屈折率は1.8087及び吸光パラメータは0.652であった。この例の反射防止膜用コーティング調合物を用いてシリコンウェハ上に約40nm厚の膜をコーティングした。次いで、例1のフォトリソ液を500nmの厚さでコーティングしそして115℃でベーク処理した。次いで、このウェハを193nm露光ツールを用いて露光した。この露光されたウェハを110℃で60秒間ベーク処理し、そして水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用いて60秒間現像した。走査電子顕微鏡で観察した時のその線及び空間のパターンは定在波を示さず、それゆえ該底層反射防止膜の有効性が示された。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年11月22日(2000. 11. 22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

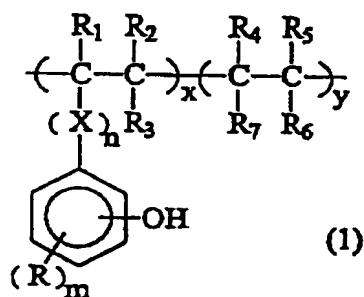
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々組成物の固体部分に対して、約50～90重量%の割合の以下の構造

【化1】



[式中、

Xは、CO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、xは整数であり、そしてyは0または整数であり、但しnが0の時は、yは整数であり

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、そしてmは1～4であり、

R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、ここで更にR<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって、飽和した環または無水物を形成する]

を有するポリマー、

5～約50重量%の割合の架橋剤、及び



0.1 ～約5重量%の割合の熱酸発生剤、及び

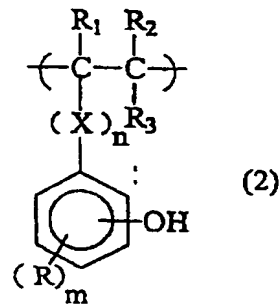
溶剤、及び場合によっては

低級アルコール、酸、表面平滑化剤、粘着性促進剤、消泡剤、ノボラック、ポリヒドロキシスチレン、ポリメチルメタクリレート及びポリアリレートから選択される一種またはそれ以上の成分、

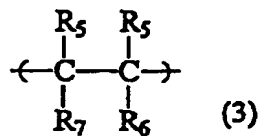
を含む、フォトレジストのための反射防止膜を作るのに有用な組成物。

【請求項2】 ポリマーが、以下の構造(2)を有する少なくとも一種のフェノール性繰返し単位と、以下の構造(3)を有する少なくとも一種の非芳香族性繰返し単位を含む、請求項1の組成物。

【化2】



【化3】



[式中、

XはCO<sub>2</sub>、OまたはSO<sub>2</sub>であり、そしてnは0または1であり、

Rは、水素、ハロゲン、ニトロ、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)またはエステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)であり、mは1～4であり、

R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は、互いに独立して、水素、ハロゲン、アルキル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、脂環式基、アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、エステル(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)、CO<sub>2</sub>、(アルキル)OH、CO<sub>2</sub>(アルキル)COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>であり、更にここで、R<sub>7</sub>及びR<sub>6</sub>は一緒になって、飽和の環または無水物を形成する]

【請求項3】 反射防止膜の吸光パラメータ(k) が、フォトレジストが感度を示す波長において0.3 ~0.7 である、請求項1の組成物。

【請求項4】 非芳香族性単位が、コポリマーの少なくとも約35モル%を構成する、請求項2の組成物。

【請求項5】 架橋剤が、メラミン類、メチロール類、グリコルリル類、ヒドロキシアルキルアミド類、エポキシ樹脂、エポキシアミン樹脂、ブロックダイソシアネート類及びジビニルモノマーから選択される、請求項1の組成物。

【請求項6】 熱酸発生剤が、ニトロベンジルトシレート類、ニトロベンジルベンゼンスルホネート類及びフェノール性スルホネート類から選択される、請求項1の組成物。

【請求項7】 熱酸発生剤が90℃を超える温度、好ましくは150℃を超える温度で活性化される、請求項1の組成物。

【請求項8】 溶剤が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びガンマブチロラクトンから選択される、請求項1の組成物。

【請求項9】 ポリマーが、ポリ(ヒドロキシスチレン-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート-メチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシフェニルメタクリレート)及びこれらの混合物から選択される、請求項1の組成物。

【請求項10】 ポリヒドロキシスチレン、ノボラック、ポリアリレート及びポリメチルメタクリレートの量が全固形物の50重量%未満である、請求項1の組成物。

【請求項11】 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物の層を有し、かつ非芳香族系ポリマー、光活性化化合物及びフォトレジスト溶剤を含むフォトレジストの塗膜を上記層の上に有する基体を含む物品。

【請求項12】

- a) 請求項1の反射防止膜用コーティング組成物で基体をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、

- b) この反射防止膜の上にフォトレジスト膜をコーティングし、そしてこれをベーク処理し、
- c) 上記フォトレジストを像様露光し、
- d) このフォトレジスト中の像を現像し、
- e) 場合によっては、上記の露光段階の後に基体をベーク処理する、  
ことを含む、像形成方法。

【請求項13】 フォトレジストが、130nm ~220nm の範囲の波長で像様露光される、請求項12の方法。

【請求項14】 フォトレジストが、非芳香族系ポリマー、光活性化化合物及びフォトレジスト溶剤を含む、請求項12の方法。

【請求項15】 反射防止膜を、90℃を超える温度でベーク処理する、請求項12の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International/ Location No PCT/EP 99/08571		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F7/09 G03F7/038		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 14832 A (CLARIANT INT LTD) 9 April 1998 (1998-04-09)  page 5, line 11 - line 16 page 6, line 4 - line 18 page 8, line 25 - page 9, line 16 examples 15-17 claims 4-7, 10-15, 18, 19	1-5, 7, 10-13, 16, 18, 19, 21
X	WO 98 21038 A (SUN CHEMICAL CORP) 22 May 1998 (1998-05-22) page 3, line 1 - line 9 page 4, line 7 - page 6, line 2 examples 1-4, 12, 20, 21 claims 1-5	1-7, 10, 12, 13, 16
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  28 June 2000		Date of mailing of the international search report  06/07/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patanlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer  Fiocco, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/08571

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 49602 A (CLARIANT INT LTD) 5 November 1998 (1998-11-05) page 6, line 8 - page 11, line 25 page 13, line 18 - line 24 -----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198647 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-308958 XP002141156 & JP 61 228438 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 11 October 1986 (1986-10-11) abstract -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/08571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9814832 A	09-04-1998	CN 1232550 A EP 0929842 A	20-10-1999 21-07-1999
WO 9821038 A	22-05-1998	US 5919601 A EP 0938413 A	06-07-1999 01-09-1999
WO 9849602 A	05-11-1998	US 5981145 A EP 0978015 A	09-11-1999 09-02-2000
JP 61228438 A	11-10-1986	NONE	

---

フロントページの続き

- (72)発明者 フィクナー・スタンレイ・エイ  
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州  
18017、ベツレヘム、ティモシー・ドライ  
ブ、386
- (72)発明者 オウバーランダー・ジョセフ・イー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
08865、フィリップスブルク、ウェックス  
フォード・コート、31
- (72)発明者 サガン・ジョン・ピー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州  
07825、ブレアーズタウン、モット・ロー  
ド、79
- Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA11 AA17 AB16  
AC04 AC08 DA34  
5F046 PA07

**Antireflective composition for a deep ultraviolet photoresist****Patent number:** JP2002530696T**Publication date:** 2002-09-17**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** **G03F7/09; G03F7/09;** (IPC1-7): G03F7/11; H01L21/027**- european:** G03F7/09A**Application number:** JP20000582851T 19991109**Priority number(s):** WO1999EP08571 19991109; US19980195057  
19981118**Also published as:**

WO0029906 (A3)

WO0029906 (A2)

EP1131678 (A3)

EP1131678 (A2)

US6114085 (A1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2002530696T

Abstract of corresponding document: **US6114085**

The present invention relates to a novel antireflecting coating composition, where the composition comprises a polymer, thermal acid generator and a solvent composition. The invention further comprises processes for the use of such a composition in photolithography. The composition strongly absorbs radiation ranging from about 130 nm (nanometer) to about 250 nm.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



**\* NOTICES \***

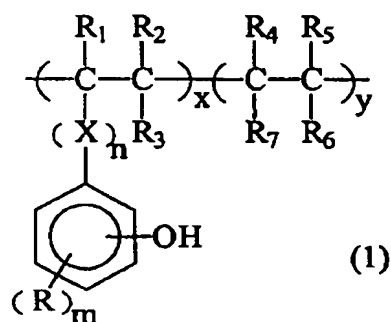
**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] \*\*\*\* of the following -- [Formula 1]

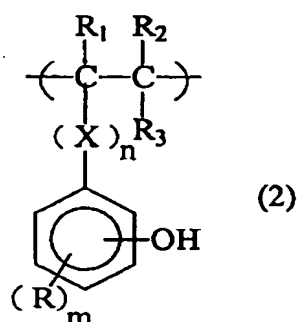


Integrally, when n is 0 or 1, x is with , and y is [ X is CO<sub>2</sub>, and O or SO<sub>2</sub> among [type ] 0 or an integer, however n is 0 y is an integer. R Hydrogen, a halogen, nitroglycerine, and alkyl (C1-C4), alkoxy (C1-C4) one again -- Ester (C1-C4) it is -- and m -- 1-4 -- it is -- R1-R7 It carries out mutually-independent. Hydrogen, a halogen, alkyl (C1-C4), and an alicyclic radical, alkoxy (C1-C4), ester (C1-C4), CO<sub>2</sub>, OH (alkyl), and CO<sub>2</sub>(Al kill) COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> it is -- ring which R7 and R6 became together further here, and was saturated Or] which forms an anhydride

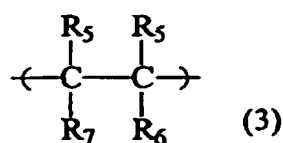
A constituent useful although the antireflection film containing the polymer which \*\*\*, a cross linking agent, a heat acid generator, and a solvent for a photoresist is made.

[Claim 2] Polymers are the following structures (2). At least a kind of phenol nature repeating unit which it has, and the following structures (3) Constituent containing a kind of non-aromatic compound [ at least ] nature repeating unit which it has of claim 1.

[Formula 2]



[Formula 3]



X is CO<sub>2</sub>, and O or SO<sub>2</sub> among [type, and n is 0 or 1. R hydrogen, a halogen, nitroglycerine, alkyl (C1-C4), and alkoxy (C1-C4) one again -- Ester (C1-C4) it is -- m -- 1-4 -- it is -- R1-R7 It carries out mutually-independent. Hydrogen, a halogen, alkyl (C1-C4), and an alicyclic radical, alkoxy (C1-C4), ester (C1-C4), CO<sub>2</sub>, OH (alkyl), and CO<sub>2</sub>(Al kill) COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> it is -- further -- here -- R7 and R6 -- together -- becoming -- ring of saturation Or] which forms an anhydride

[Claim 3] extinction parameter (k) of the antireflection film the wavelength a photoresist indicates sensibility to be -- setting -- 0.3-0.7 it is -- constituent of claim 1.

[Claim 4] A non-aromatic compound nature unit is the constituent of claim 2 of a copolymer which constitutes about 35-mol % at least.

[Claim 5] The constituent of claim 1 with which a cross linking agent is chosen from melamines, methylol, GURIKORURIRU, hydroxy alkylamide, an epoxy resin, epoxy amineresin, blocked isocyanates, and a divinyl monomer.

[Claim 6] The constituent of claim 1 with which a heat acid generator is chosen from nitrobenzyl tosylate, nitrobenzyl benzene sulfonate, and phenol nature sulfonate.

[Claim 7] The constituent of claim 1 activated at the temperature to which a heat acid generator exceeds 90 degrees C.

[Claim 8] The constituent of claim 1 activated at the temperature to which a heat acid generator exceeds 150 \*\*.

[Claim 9] The constituent of claim 1 activated at the temperature to which a heat acid generator exceeds 190 \*\*.

[Claim 10] The constituent of claim 1 with which a solvent is chosen from propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, ethyl lactate, 2-heptanone, cyclopentanone, a cyclohexanone, and a gamma butyrolactone.

[Claim 11] The constituent of claim 1 with which a polymer is chosen from Pori (hydroxystyrene - methyl methacrylate), Pori (hydroxyphenyl methacrylate - methyl methacrylate), Pori (hydroxyphenyl methacrylate), and such mixture.

[Claim 12] A photoresist is 130nm - 220nm. Constituent of claim 1 which is what has sensibility to the wavelength of the range.

[Claim 13] The constituent of claim 1 with which a photoresist contains a non-aromatic system polymer, an optical activity compound, and a photoresist solvent.

[Claim 14] The constituent of claim 1 which contains further other polymers chosen from polyhydroxy styrene, a novolak, polyarylate, and polymethylmethacrylate.

[Claim 15] The constituent of claim 14 whose amount of other polymers is less than 50% of the weight of a total solid.

[Claim 16] The constituent of claim 1 which contains further the additive chosen from a smoothing agent, a color, and an adhesive accelerator.

[Claim 17] Goods containing the base which has the paint film of the photoresist which has the layer of the coating constituent for antireflection film of claim 1, and contains a non-aromatic system polymer, an optical activity compound, and a photoresist solvent on the above-mentioned layer.

[Claim 18]

a) Coat and \*\* a base with the coating constituent for antireflection film of claim 1. BEKU processing of the \*\*\*\*\* is carried out and it is b. The photoresist film is coated on this antireflection film, and it is BE about this. - KU processing is carried out and it is c. Imagewise exposure of the above-mentioned photoresist is carried out, and it is d. The image in this photoresist is developed and it is e. The image formation approach containing what is done for the BEKU processing of the base after the above-mentioned exposure phase depending on the case.

[Claim 19] A photoresist is 130nm - 220nm. The approach of claim 18 by which imagewise exposure is carried out on the wavelength of the range.

[Claim 20] The approach of claim 18 that a photoresist contains a non-aromatic system polymer, an optical activity compound, and a photoresist solvent.

[Claim 21] The approach of claim 18 which carries out BEKU processing of the antireflection film at the temperature exceeding 90 degrees C.

---

[Translation done.]

**\*.NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Background]

This invention relates to using the above-mentioned constituent for image processing by making the film of this coating constituent for new antireflection film between the new coating constituent for antireflection film, and a reflexible base and the photoresist film. This constituent is useful to especially manufacture of the semiconductor device by the photolithography technique, especially the photolithography technique which needs deep ultraviolet (deep ultraviolet radiation).

[0002]

A photoresist constituent is used for the micro lithography process for manufacturing electronic parts made detailed, such as manufacture of a computer chip and an integrated circuit. Generally, in these processes, the thin paint film of the film of a photoresist constituent is first applied to base ingredients, such as a silicon wafer used for manufacture of an integrated circuit. Subsequently, BEKU processing of this base by which coating was carried out is carried out, the solvent in a photoresist constituent is evaporated, and a paint film is fixed on a base. Next, coating of this base is carried out and the front face by which BEKU processing was carried out is given to imagewise exposure.

[0003]

This exposure processing causes a chemical change in the field to which the front face by which coating was carried out was exposed. The radiant energy of the light, ultraviolet rays (UV), an electron beam, and an X-ray is the radiation kind usually used in current and a micro lithography process. This base by which coating was carried out is processed with a developer solution after this imagewise exposure, and dissolution removal of the field where the photoresist was exposed, or the field which is not exposed is carried out.

[0004]

In order that a semiconductor device may tend to be made detailed, therefore may solve the problem accompanying such detailed-izing, the photoresist new type in which sensibility is shown to the radiation of still shorter wavelength is used, and also the elaborate multi-level system is also adopted.

[0005]

One fourth In order to carry out pattern generation of the image of the graphic form of the magnitude of under a micron, the deep ultraviolet (100-300nm) positive and negative-mold photoresist of a chemistry magnification mold can be used with high resolution. There are two main (deep ultraviolet UV) exposure techniques in which big progress was brought about in detailed-ization, namely, this is 248nm. And 193nm It is the laser which releases a radiation. The example of such a photoresist is U.S. Pat. No. 4,491,628, U.S. Pat. No. 5,350,660, the Europe patent application public presentation No. 794458, and the British patent application public presentation 2320718th. It is indicated by the number. In addition, the contents of these patents should be carried here. 248nm Typically, the photoresist of \*\* is based on the permuted polyhydroxy styrene and its copolymer. On the other hand, it is 193nm. The photoresist for exposure needs the polymer of a non-aromatic system, in order that the aromatic series matter may not let the light of this wavelength pass. So, in order to compensate a tolerant lost part to etching by not using the aromatic series system matter, generally alicyclic hydrocarbon is built into this polymer. Furthermore, on low wavelength, the reflection from a base will become still more harmful for the lithography engine performance of a photoresist. So, in such wavelength, an antireflection film becomes very important.

[0006]

Tooth-back reflection of the light from the base of high reflexivity (back reflection) In order to reduce the problem to produce, it is one of the easier approaches to use the antireflection film of high extinction nature

for a photolithography. two main problems by tooth-back reflection -- thin film cross protection (thin film interference effects) and reflective notching (reflective notching) it is . Thin film interference or a standing wave changes a minute line breadth dimension (critical line width dimensions) by fluctuation of the total optical reinforcement in the resist film produced when the thickness of a resist changes. Reflective notching becomes severe when carrying out pattern generation of the photoresist on a base including a multistage front face, when light is scattered about into the photoresist film, line breadth fluctuation takes place, and when still extremer, it produces even the field where the photoresist was lost completely.

[0007]

The colored photoresist has been used in order to solve the problem by these reflection conventionally. However, generally it is known that the colored resist is not what loses this substantially although mitigation carries out reflection from a base. In addition, the colored resist becomes a lack [ sublimation of the color which may happen, and the compatibility of the color in the inside of the resist film ], and also reduces the lithography engine performance of a photoresist.

[0008]

When line breadth fluctuation needs the further mitigation or further eliminating, the best solution for reflective exclusion of use of a bottom layer antireflection film is offered. The bottom layer antireflection film is applied to a base before spreading of a photoresist, and exposure. Imagewise exposure is carried out and a resist is developed. Subsequently, the antireflection film of the exposed field is typically etched by the oxygen plasma, and a resist pattern is imprinted by the base in this way. Without the resist film losing too much between etching processes, the etch rate of the antireflection film should be comparatively quick as compared with a photoresist so that the antireflection film may be etched. In the antireflection film of an inorganic system, it is 30 NM. TiN of the range, TiON, TiW And there is film, such as a "spin-ON (spin-on)" organic polymer. These C.Nolscher et al., Proc SPIE vol.1086, p242 (1989); KBather, H.Schreiber, Thin solid films, 200, 93; (1991) G.Czech et al. and Microelectronic Engineering, It is discussed by 21 and P.51 (1993). B.A.R.C (bottom layer antireflection film) of an inorganic system needs control strict about the dry etching for membranous thickness, membranous homogeneity, a special coater, the complicated adhesive promotion technique before applying a resist, a special dry etching pattern imprint phase, and removal.

[0009]

It is prepared, when the antireflection film of an organic system is more desirable and this adds a color into a polymer coating ingredient (Proc.SPIE, Vol.1086 (1989), p.106). As a problem of a coating ingredient that such a color was blended, it is 1. Separation with the polymer between rotation spreading, and a color component, 2 The stripping of the color to the inside of a resist solvent, and 3 The thermal diffusion to the resist in the case of BEKU processing etc. occurs. These all cause degradation of the property of a photoresist and, so, are not desirable constituents.

[0010]

The membrane formation nature polymer of extinction nature is also one alternative. The Europe patent application public presentation 583,205th Like a publication in a number, the coating ingredient for polymer nature organic antireflection film is well-known in this industry. In addition, the contents of this Europe patent should be carried here. However, the Europe patent application public presentation 583,205th This antireflection film indicated by the number is applied from organic solvents, such as a cyclohexanone and cyclopentanone. A coating constituent for antireflection film with which the danger that both will be fusibility and the formed element of the coating ingredient for antireflection film will be based on toxicity is indicated from a lower solvent by U.S. Pat. No. 5,652,317 in which rotation spreading is possible for the danger of being latent in working using such an organic solvent was developed. The desirable solvents with which it is known in semi-conductor industry that toxicity is low are propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), propylene glycol monomethyl ether (PGME), and ethyl lactate (EL) especially. Other advantages of using the coating ingredient for antireflection film of fusibility into the above-mentioned desirable solvent of low toxicity are not undertaking the expenditure to the same solvent as these being used also for removing the edge bead of the antireflection film and additional danger, or a device at all. It is because these solvents will attain to a photoresist and it will be used also for processing processing of a photoresist, if it is why. the polymer of invention indicated by the conventional technique -- the principal chain of a polymer to a chromophore -- hanging -- and this -- 436nm to which the -- chromophore of aromatic series exposes a photoresist typically, and 365nm And 248nm etc. -- it is the polymer which absorbs the radiation of wavelength. These polymers are 193nm. When it was used as an antireflection film for a sensitive photoresist, it became clear that it is not effective. It is thought that such an acid resistibility

polymer acts as a mirror rather than the property of aromatic series is very strong, reflexivity is so too strong and it calls it an extinction object. Furthermore, these polymers with the strong property of aromatic series are 193nm. Since the dry etching rate is too low to the photoresist of the non-aromatic system new type used for exposure, on the occasion of image formation and etching, it is not effective. When the dry etching rate of the antireflection film is close to the etch rate of the photoresist applied on this or slower than this, a photoresist pattern has a possibility that damage may be received or a base may not imprint correctly.

[0011]

the Europe patent application public presentation 542nd -- 008 The coating constituent for antireflection film indicated by the number is based on a copolymer with the polymer of high aromaticity, for example, a novolak, a polyvinyl phenol, a polyvinyl phenol, styrene, or alpha methyl styrene etc. Furthermore, a photoresist and bridge formation must be possible for this antireflection film, and, on the other hand, this photoresist is 248nm here. It is based on sensitive polyvinyl phenol resin. However, low etch rates, such as a novolak and a polyvinyl phenol, are 193nm to the high aromaticity list of this antireflection film and a photoresist. It is disadvantageous for an image formation process. So, 230NM It is necessary to have the bottom layer antireflection film which functions effectively by the exposure in the following.

[0012]

The new antireflection film of this invention has good dry etching nature, enables the good image imprint to a base from a photoresist, and is especially 193nm again. It turned out that it sets and has the good extinction property of preventing reflective notching and line breadth fluctuation, or a standing wave. In addition, the antireflection film and the photoresist film of each other are not mixed substantially. This coating ingredient for antireflection film also has good solution stability, and forms the exceptional thin film with good paint film quality. Especially formation of such thin film is advantageous to lithography. A clear image will be obtained if this antireflection film is used with a photoresist in an image formation process.

[0013]

[Abstract]

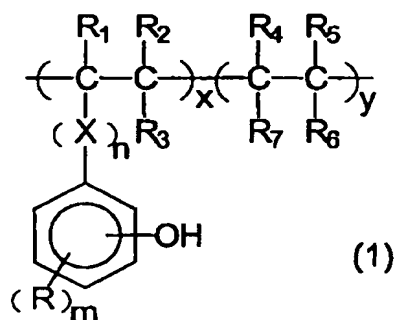
This invention relates to the new coating constituent for antireflection film suitable for using it with the photoresist which comes to contain a copolymer, a heat acid generator (thermal acid generator), and a solvent constituent. Furthermore, this invention also includes the approach of using such a constituent for a photolithography. This constituent is about 130nm - (nano meter) about 250nm. The radiation of the range is absorbed strongly.

[0014]

The polymer of this new constituent has the following structures.

[0015]

[Formula 4]



[0016]

Integrally, when n is 0 or 1, x is with , and y is [ X is CO<sub>2</sub>, and O or SO<sub>2</sub> among [type ] 0 or an integer, however n is 0 y is \*\* at an integer. \*\* R Hydrogen, a halogen, nitroglycerine, and alkyl (C1-C4), alkoxy (C1-C4) one again -- Ester (C1-C4) it is -- and m -- 1-4 -- it is -- R1-R7 It carries out mutually-independent. Hydrogen, a halogen, alkyl (C1-C4), and an alicyclic radical, alkoxy (C1-C4), ester (C1-C4), CO<sub>2</sub>, OH (alkyl), and CO<sub>2</sub>(Al kill) COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> it is -- ring which R7 and R6 became together further here, and was saturated Or] which forms an anhydride

Preferably, the above-mentioned polymer is Pori (hydroxystyrene - methyl methacrylate) and Pori (hydroxyphenyl methacrylate - methyl methacrylate). They are Pori (hydroxyphenyl methacrylate) or such

mixture.

[0017]

The above-mentioned heat acid generator is activated at the temperature exceeding 90 degrees C, the temperature preferably exceeding 150 \*\*, and the temperature more preferably exceeding 190 \*\*.

[0018]

An organic solvent, especially the toxicity of the solvent of this new constituent are the solvents which, in addition, had a good coating property and a dissolution property low. It is common knowledge in toxicity being low, and the organic solvents useful although the formed element of this constituent is dissolved chosen preferably are propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), propylene glycol monomethyl ether (PGME), ethyl lactate (EL), and 2-heptanone. However, other solvents of low toxicity are independent, or can be used as mixture.

[0019]

This invention relates also to the goods which consist of a base which has on it the paint film of the photoresist which the layer of this coating constituent for new antireflection film is given, and contains a non-aromatic system polymer, an optical activity compound, and a photoresist solvent.

[0020]

Furthermore, this invention also includes the approach of forming an image on a base. A base is coated and heated with the antireflection film of this invention, and removal of a residual solvent and insolubilization of a paint film are performed. Subsequently, the film from a photoresist solution is made on the above-mentioned antireflection film, and it heats further, and a photoresist solvent is removed substantially. About this photoresist film, it is about 130nm - about 300nm. Carrying out imagewise exposure through a mask using the ultraviolet rays of the range, the above-mentioned photoresist is 193nm preferably here. Including the polymer of the non-aromatic system which shows sensibility, it processes in an aqueous alkalinity developer and a photoresist pattern is obtained. Preferably, the above-mentioned photoresist contains a non-aromatic system polymer, an optical activity compound, and a photoresist solvent. The above-mentioned base can be heat-treated in front of a development phase and to the back, and can also obtain the image of high quality more. Subsequently, dry etching of the exposed antireflection film can usually be carried out in the oxygen content plasma, and a photoresist pattern works as an etching mask in this case.

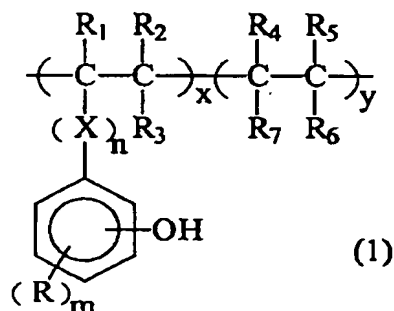
[0021]

[Detailed Description of the Invention]

This invention relates to the new coating constituent for antireflection film containing a polymer, a cross linking agent, a heat acid generator, and a solvent constituent. Furthermore, this invention also includes the approach of using this constituent for a photolithography. The polymer of this new constituent has the following structures.

[0022]

[Formula 5]



[0023]

Integrally, when n is 0 or 1, x is with , and y is [ X in [type is CO<sub>2</sub>, and O or SO<sub>2</sub> ] 0 or an integer, however n is 0 y is \*\* at an integer. \*\* R Hydrogen, a halogen, nitroglycerine, and alkyl (C1-C4), alkoxy (C1-C4) one again -- Ester (C1-C4) it is -- and m -- 1-4 -- it is -- R1-R7 It carries out mutually-independent. Hydrogen, a halogen, alkyl (C1-C4), and an alicyclic radical, alkoxy (C1-C4), ester (C1-C4), CO<sub>2</sub>, OH (alkyl), and CO<sub>2</sub>(Al kill) COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> it is -- further, R7 and R6 became together, and they were saturated here ] which forms a ring or an anhydride

It is effective in especially absorbing the radiation of a deep ultraviolet field, and this polymer is about

193nm. It is much more effective.

[0024]

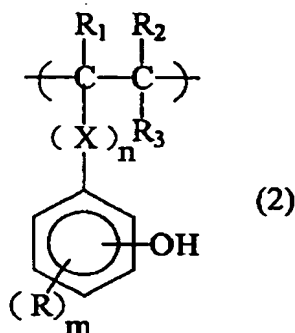
the homopolymer which the polymer of this invention turns into only from a phenol unit -- it can be -- in this case -- X -- CO<sub>2</sub>, and O or SO<sub>2</sub> it is -- n is 1 and y is 0. an example of such a homopolymer -- Pori (hydroxyphenyl methacrylate) it is . This invention removes polyhydroxy styrene or a novolak as a main polymer nature component.

[0025]

Structure of the following [ polymer / of this invention ] (2) At least a kind of phenol nature repeating unit and the following structures (3) The copolymer which contains a kind of non-aromatic compound nature repeating unit at least may also be included.

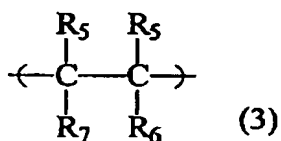
[0026]

[Formula 6]



[0027]

[Formula 7]



[0028]

The above-mentioned phenol nature unit offers both chromophores for absorption of a bridge formation part and a deep ultraviolet field. Hydroxyl is located in the para position more preferably [ it is desirable and ] in the ortho position or the para position. other substituents -- these -- the thing of aromaticity -- not but -- and a long wave -- ultraviolet rays, i.e., 320nm - 450nm, Unless conjugate [ which may draw absorption of wavelength ] is included, you may exist on an aromatic series ring. -N=N- conjugated to a phenol Or -C=C- etc. -- a substituent is removed -- I will come out. the substituent of an aromatic series ring -- desirable -- hydrogen, alkyl, alkoxy \*\* ester, nitroglycerine, or a halogen -- it is -- these examples -- methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, t-butyl, methoxy, and ethoxy \*\* propoxy, butoxy one, acetoxy, and chloro -- they are hydrogen, nitroglycerine, or alkyl more preferably. A phenol is combinable with a principal chain through the direct or connection radical X. here -- X -- CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> or O -- desirable -- CO<sub>2</sub> it is . The above-mentioned copolymer can become an antireflection film from the mixture of a kind of phenol nature unit, two sorts, or the phenol nature unit beyond it depending on the property considered as a request. Various substituents can be used in order to raise a certain kind of a property, for example, adhesiveness, solubility, extinction nature, membrane formation nature, etc. Phenol nature monomers desirable although a polymerization is carried out to a non-aromatic compound nature monomer are hydroxystyrene, hydroxyphenyl methacrylate, or such mixture.

[0029]

A non-aromatic compound nature unit may be what kind of partial saturation unit which does not contain an aromatic series radical. The examples of this comonomer useful to a polymerization are an acrylic acid or a methacrylic acid, acrylate, methacrylate, a maleic anhydride, acrylonitrile, vinyl ether, etc. Depending on the property considered as a request, this non-aromatic compound nature comonomer is independent to an antireflection film, or can be used for it as mixture of two sorts or the non-aromatic compound nature

comonomer beyond it. Various substituents can be used in order to raise a certain kind of a property, for example, adhesiveness, solubility, extinction nature, and membrane formation nature.

[0030]

The ratio of the phenol nature unit in a copolymer and a non-aromatic compound nature unit may be changed according to the property needed for an antireflection film. the case where hydroxystyrene or its derivative is especially used as a phenol nature monomer -- a phenol nature unit -- desirable -- about 35-mol % - about 65-mol % -- it is the about 45-mol % - about 55-mol range of % more preferably.

[0031]

193nm of this new constituent Extinction parameter (k) polarization analysis -- using -- measuring -- about 0.3 - about 0.7 -- they are about 0.5 - about 0.65 range preferably. Refractive index (n) A value is about 1.25 - abbreviation 1.9. It is the range. 193nm of this constituent For a good extinction property, the very thin antireflection film of about 40nm OTA can be used. This is the photoresist of a non-aromatic system, for example, 193nm. It is advantageous especially when a sensitive photoresist is used, and the photoresist film must work as an etching mask to the antireflection film thinly. Preferably, the thickness of this antireflection film is 150nm. It is less than 90nm more preferably the following.

[0032]

The polymer of this invention can be manufactured with a well-known standard polymerization method in the industry. The example of such an approach is a free radical anion or a cation copolymerization technique. This polymer is compoundable by solution polymerization, the emulsion polymerization, the bulk polymerization, the suspension polymerization, or other similar polymerization methods. Moreover, this polymer can also be compounded from the capped monomer, for example, blocks the hydroxyl of a phenol nature monomer by radicals, such as acetoxy, before a polymerization, subsequently to after composition of a polymer hydrolyzes that cap, and generates the polymer of this new constituent. This copolymer can have various structures, such as random, a block, and a graft. the weight average molecular weight of this polymer -- 1500- about 50,000 -- desirable -- 4,000 - about 30,000 -- they can be 5,000 - about 20,000 range more preferably. Weight average molecular weight is 1,500. Membrane formation nature good to an antireflection film is not obtained as it is the following, but on the other hand, when weight average molecular weight is too high, there is a possibility that properties, such as solubility and storage stability, may worsen.

[0033]

Various cross linking agents can be used for the constituent of this invention. If a bridge can be constructed over the bottom of existence of an acid, any suitable cross linking agents can use the used polymer. The examples of such a cross linking agent are melamines, methylol, GURIKORURIRU, hydroxy alkylamide, epoxy and epoxy amineresin, blocked isocyanates, and a divinyl monomer. Aromatic series methylol, such as GURIKORURIRU [, such as melamines such as a hexamethoxy methyl melamine and tetrakis (methoxymethyl) GURIKORURIRU, ] and 2, and 6-screw hydroxymethyl p-cresol, is desirable.

[0034]

The heat acid generator of this invention is higher than 90 degrees C, and when it is heated by the temperature of under 250 \*\*, it is a compound which generates an acid. This acid becomes together with a cross linking agent, and makes a polymer construct a bridge. This antireflection film after heat-treating is insolubility also at the alkaline developer which becomes insolubility into the solvent used for coating a photoresist, and is further used for carrying out image formation of the photoresist. Preferably, this heat acid generator is 90 degrees C, is 150 \*\* more preferably and is activated by 190 \*\* further more preferably. sufficient period for this antireflection film making a paint film construct a bridge -- it heats. The example of a heat acid generator is nitrobenzyl tosylate, for example, 2-nitrobenzyl tosylate, 2, 4-dinitro benzyl tosylate, 2, 6-dinitro benzyl tosylate, and 4-nitrobenzyl tosylate.; Nitrobenzyl benzene sulfonate -6, for example, 2-trifluoromethyl, - Nitrobenzyl 4-chlorobenzene sulfonate, 2-trifluoromethyl -6 - Nitrobenzyl 4-nitrobenzene sulfonate; They are phenol sulfonate ester, for example, phenyl, and 4-methoxybenzene sulfonate.

[0035]

In this coating constituent for new antireflection film, although the acid of isolation can also be used, the heat acid generator is more desirable. When a polymer can construct a bridge in a solution, the storage stability of the solution of the coating constituent for antireflection film is because it may be influenced by existence of an acid as time amount passes. A heat acid generator is activated only when an antireflection film is heated on a base. Although a heat acid generator is desirable to making a polymer construct a bridge effectively, when a polymer constructs a bridge by heating, the coating constituent for antireflection film containing a polymer and a cross linking agent can also be used.



[0036] .

The amount of the copolymer in the inside of this constituent may be more preferably changed [ about 90 % of the weight to about 50% of the weight ] to the solid-state part of this constituent in about 80 % of the weight - about 70% of the weight of the range about 85 % of the weight to about 70% of the weight. The amount of the cross linking agent in the inside of this constituent may be preferably changed to the solid-state part of this constituent in 15 % of the weight - about 30% of the weight of the range 5 % of the weight to about 50% of the weight. The amount of the heat acid generator in the inside of this constituent is 0.1 to the solid-state part of this constituent. It is 0.5 preferably weight % - 5 % of the weight of abbreviation. It may change more preferably weight % - 3 % of the weight of abbreviation in 1 % of the weight - about 2% of the weight of the range.

[0037]

The typical solvents which can be independently used for this constituent as mixture are propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), propylene glycol monomethyl ether (PGME) and ethyl lactate (EL), 2-heptanone, cyclopentanone, a cyclohexanone, and a gamma butyrolactone, however are PGME and PGMEA. And EL or such mixture are desirable. Toxicity is low and, generally a solvent with a good coating property and a dissolution property is liked.

[0038]

This coating constituent for antireflection film contains a copolymer, a cross linking agent and a heat acid generator, and the suitable solvent or suitable solvent mixture of this invention. In order to raise the engine performance of this coating constituent, other components may be added, and there are for example, a monomer nature color, lower alcohol, a surface smoothing agent, an adhesive accelerator, a defoaming agent, etc. in such other components. Other polymers, for example, novolak, polyhydroxy styrene, polymethylmethacrylates, polyacrylates, etc. may be added unless the engine performance of this coating constituent receives a bad influence. the amount of this polymer -- desirable -- the total solid of this constituent -- it is more preferably maintained to less than 10% of the weight further more preferably less than 20% of the weight less than 50% of the weight Since coating of this antireflection film is carried out on a base and dry etching is given further, to have that metal ion concentration of film is fully low and sufficient purity is desired so that the property of a semiconductor device may not receive a bad influence. So, in order to lower metal ion concentration and to reduce a foreign matter, it can let the solution of a polymer pass in an ion exchange column, or processing of filtering and extracting can be used.

[0039]

Coating of this coating constituent for antireflection film is carried out to this contractor on a base using a technique, for example, dip coating, the well-known rotation applying method, or the well-known spraying method. The thickness of this antireflection film is about 20nm - about 200nm. It is the range. The optimal film pressure is determined a passage [ \*\*\*\* ] in this industry in the place where a standing wave is not observed by the photoresist. Unless it could expect, in this new constituent, it was found out that a paint film very thin for the extinction nature which was excellent in the film, and a refractive-index property can be used. This paint film is further heated at a sufficient time amount [ to remove a residual solvent and induce bridge formation ] and hot plate top or a heat convection furnace, this antireflection film is insolubilized by this, and mutual mixing between the antireflection film and a photoresist layer is prevented.

[0040]

What type with which the optical activity compound contained in this and this antireflection film are used in semi-conductor industry on the exposure wavelength used for an image formation process on condition that extinction is carried out of thing is sufficient as a photoresist.

[0041]

There is a thing of two types, a negative mold and a positive type, in a photoresist constituent. When imagewise exposure of the negative-mold photoresist constituent is carried out, the field where the resist constituent was exposed stops being able to melt easily to a developer solution (for example, crosslinking reaction occurs), and, on the other hand, the non-exposing field of the photoresist film is comparatively maintained to such a solution with fusibility. So, by processing the exposed negative resist with a developer, the non-exposing field of the photoresist film is removed and the image of a negative mold is formed in the film. Thereby, the denudation of the part of the request on the front face of a base under it to which the photoresist constituent had adhered is carried out.

[0042]

On the other hand, when imagewise exposure of the positive type photoresist constituent is carried out, the field where the photoresist constituent was exposed becomes fusibility more to a developer solution (for

example, a rearrangement reaction occurs), and a non-exposing field is maintained to a developer solution in the comparatively insoluble state. So, by processing the exposed positive type photoresist with a developer, a membranous exposure field is removed and the image of a positive type forms in the photoresist film. The denudation of the part of a request of the front face which is downward also in this case is carried out.

[0043]

Since a positive type photoresist constituent usually has resolving capacity better than negative resist and a pattern imprint property, these are liked better than negative resist now. With photoresist resolution, it is defined as the minimum graphic form which a resist constituent has \*\*\*\* with sharp high level, and can imprint from a photo mask to a base after exposure and a development. In the manufacture application current [ many ], the resist resolution of less than 1-micron order is needed. Furthermore, it is desired in general for the side face of the developed wall of a photoresist to be almost perpendicular to a base. The clear partition injury between the development field of such resist film and the field non-developing negatives and the exact pattern imprint to the base of a mask image are drawn. Since the latest detailed-sized inclination makes the minute dimension on a device small, this is much more important.

[0044]

When the graphic form below a half-micron is required, it is about 130nm - about 250nm. The photoresist which shows sensibility can also be used for the short wavelength of the range. Especially a desirable photoresist contains a dissolution inhibitor and a solvent depending on the polymer of a non-aromatic system, a photo-oxide generating agent, and the case. 193nm well-known with the conventional technique The photoresist which shows sensibility is indicated by the Europe patent application public presentation No. 794458, the international patent application public presentation 97th / No. 33198, and U.S. Pat. No. 5,585,219. In addition, the contents of these patent reference should be carried by this book. However, 193nm Any photoresists which show sensibility can be used on the antireflection film constituent of this invention.

[0045]

Furthermore, the approach of this invention includes heating a polymer at a hot plate top or a heat convection furnace at sufficient time amount constructing a bridge and temperature to extent enough [ to remove / coating a base with this new antireflection film, and / the solvent for coatings ] and sufficient for the paint film becoming insolubility into the coating solution of a photoresist, or an aquosity alkalinity developer. Moreover, in this industry, the place of the edge of a base can also be swept using an edge bead remover using the well-known approach. Desirable temperature requirements are about 90 degrees C - about 250 \*\*. When temperature is less than 90 degrees C, at the temperature which removal of a solvent or extent of bridge formation is inadequate, and exceeds 250 \*\* on the other hand, this constituent may become unstable chemically. Subsequently, the film of a photoresist is coated on this antireflection film, and BEKU processing is carried out, and a photoresist solvent is removed substantially. Subsequently this photoresist carries out imagewise exposure, and removes the photoresist which developed negatives in the aquosity developer and was processed. A developer is an aquosity alkaline solution containing tetramethylammonium hydroxide preferably. The heat-treatment phase of arbitration is incorporable into this process before development and after exposure. It optimizes according to the type of a specific resist with which coating and the approach of carrying out image formation are common knowledge, and used the photoresist for this contractor. Subsequently, the part which carries out dry etching of the base by which pattern generation was carried out in a suitable etching chamber and by which the antireflection film was exposed is removed. Under the present circumstances, the photoresist which remained works as an etching mask.

[0046]

An interlayer shall be put in between the antireflection film and a photoresist, it shall also prevent mixing these, and this shall also be contained within the limits of this invention. This interlayer is a solvent to an injection (casting). It is the inactive polymer carried out and the examples of this are polysulfones and polyimide.

[0047]

The following examples give detailed instantiation of the approach of manufacturing and using the constituent of this invention. However, these examples are not what meant limiting or \*\*\*\*(ing) the range of this invention also to how, and should not be interpreted as what gives the conditions, parameter, or value which must be exclusively used for carrying out this invention.

[0048]

[Example]

Example [ ] 1 the photoresist used for coating on the antireflection film of this invention -- copolymer 3.331

g of mevalonolactone methacrylate and 2-methyl adamantyl methacrylate, and diphenyl IODONIUMU nona fluoro-1- It prepared using butane sulfonate 0.1361g, piperidine ethanol 0.00265 g, and 20g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered using the filter of mum. It is 500nm about this photoresist solution. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight solution of tetramethylammonium hydroxide. The line at the time of observing with a scanning electron microscope and the pattern of space showed the nonpermissible standing wave.

Example 2 (example of a comparison) Pori (4- hydroxystyrene) 1.0g and tetrakis (methoxymethyl) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving GURIKORURIRU (Powderlink which can come to hand from Cytec Industries of new jar C state and West Paterson \*\* (R)) 0.299 g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.013 g into 49.0g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. the silicon wafer coated with this coating constituent for antireflection film -- the temperature of 220 \*\* -- the BEKU processing during 60 seconds -- carrying out -- subsequently -- J.A.Woollam (R) VASE -- a spectrum -- a polarization analysis meter -- using -- 185-1000nm range -- a spectrum -- n (refractive index) and k (extinction parameter) of that antireflection film were obtained by analyzing with polarization analysis. data -- six incident angles (the range of 55-80 degrees -- a 5-degree \*\* -- it is made to \*\*\*\*\*) -- 450 It collected on the wavelength of a seed and each polarization analysis measured value exceeding 2500 pieces was obtained. All measured value is the dynamic method of averaging (dynamic averaging). It used. The dynamic method of averaging is DUV to which the output of a lamp is lowered remarkably. In the range, it is useful.

[0049]

first, dielectric (namely, transparence) with the above-mentioned pure film it is -- \*\* -- assuming -- 400nm This film was analyzed in the wavelength range which exceeds. The Cauchy multiplier of the lot which expresses the real part of a refractive index n to one strange thickness and a list about the long wavelength range was measured by this analysis. If data are subsequently analyzed on each wavelength using well-known thickness from old analysis, the dispersion curves n (refractive index) and k (extinction parameter) of a lot will be obtained to each film. Each film was analyzed using this approach. The refractive index was measured with 1.73 and the extinction parameter was 0.9013.

[0050]

The engine performance of the above-mentioned coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. Using the coating formulation for antireflection film of this example, the film with a thickness of about 40nm was coated on the silicon wafer, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution from Example 1. It coated with thickness and BEKU processing was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The standing wave was observed by this photoresist image.

Example [ ] 3 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 6g, 2, and 6 screw hydroxymethyl p-cresol 1.8 g and p-toluenesulfonic-acid monohydrate 0.078 g -- 1:1 of ethyl lactate and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving into 48g of mixture. It is 0.45 micrometers about this solution. And 0.2 mum It filtered through the filter. For Example 2, n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and were obtained. a refractive index -- 1.466 and an extinction parameter -- 0.576 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). The amount of [ of this antireflection film at the time of being immersed for 60 seconds in inside ] thickness loss was under 1.8 %. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film with a thickness of about 40nm was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds of this was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds was carried out by 110 \*\*, and this exposed wafer was developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium

hydroxide. The pattern of the line observed with the scanning electron microscope and space did not show a standing wave, but the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 4 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 3g, 2, and 6 The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving screw hydroxymethyl p-cresol 0.9 g and 0.0039g of p-toluenesulfonic-acid monohydrates into 27g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 and 0.2 It filtered using mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.466 it is -- and an extinction parameter -- 0.576 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film with a thickness of about 40nm was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line at the time of observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 5 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 3g, 2, and 6 The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving screw hydroxymethyl p-cresol 0.9 g and n-nitrobenzyl tosylate 0.0039g into 27g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.466 and an extinction parameter -- 0.576 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the film of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film with a thickness of about 40nm was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds of this was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The pattern of a line and space observed with the scanning electron microscope did not show a standing wave, but, thereby, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 6 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 3g and Cymel (R) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving 324 0.9(it being able to obtain from Cytec Industries Inc. of new jar C state and West Paterson \*\*) g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.0195g into 27g of ethyl lactates. It is 0.45 micrometers, and 0 and 2 about this solution. It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.466 and an extinction parameter -- 0.576 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film of about 40nm thickness was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about a wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, thereby, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 7 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 0.75g and Cymel (R) 324 (it can obtain from Cytec Industries of a new jar C state and the West Paterson \*\*) -- the coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving [ 0.112 ], 2, and 6-bis(hydroxymethyl p-cresol) 0.112g and p-nitrobenzyl tosylate 0.0097g into ethyl lactate 36.25 g. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.452 and an extinction parameter -- 0.555 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film of about 40nm thickness was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line at the time of observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 8 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 0.75g and tetrakis (methoxymethyl) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving GURIKORURIRU (it being able to obtain from Cytec Industries of Powderlink (R), New Jersey, and West Paterson \*\*) 0.224 g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.0097g into ethyl lactate 36.25 g. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through the filter of mum. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.442 and an extinction parameter -- 0.532 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The silicon wafer was coated with the film with a thickness of about 40nm using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 9 the coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 0.75g, hexamethoxy methyl melamine 0.13g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.0097g into ethyl lactate 36.25 g. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.445 and an extinction parameter -- 0.545 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The silicon wafer was coated with the film of about 40nm thickness using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 10 the coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 0.75g, hexamethoxy methyl melamine 0.224 g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.0195g into ethyl lactate 36.25 g. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.455 and an extinction parameter -- 0.536 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film of about 40nm thickness was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 11 Pori (4-hydroxystyrene-KO - methyl methacrylate (52:48)) 0.75g and tetrakis (methoxymethyl) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving GURIKORURIRU(it being able to obtain from Cytec Industries of Powderlink (R), New Jersey, and West Paterson \*\*) 0.32g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.0214g into ethyl lactate 36.40 g. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through the filter of mum. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. a refractive index -- 1.456 and an extinction parameter -- 0.542 it was . 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film of about 40nm thickness was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 12 2-hydroxyphenyl methacrylate 35.6g (0.2 mols) And methyl methacrylate 5.01g (0.05 mol) the inside of anhydrous tetrahydrofuran 60.92 g -- dissolving -- and this solution -- 2 and 2'-Azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru) 4.06g was added. These contents were stirred at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. Isopropanol was filled with the solution with the viscosity, and the produced sludge was washed, and it was made to two-times re-deposit further in isopropanol. The 40g polymer was isolated by it and it dried under reduced pressure of this by it.

Example [ ] 13 Pori (2-hydroxyphenyl methacrylate-KO - methyl methacrylate) 1.0g manufactured in Example 12, and tetrakis (methoxymethyl) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving GURIKORURIRU (it being able to obtain from Cytec Industries of Powderlink (R), New Jersey, and West Paterson \*\*) 0.32 g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.013 g into 49.0g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film were carried out like a publication, and Example 2 was asked for them. A refractive index is 1.806. And the extinction parameter was 0.58. 200 Carry out BEKU processing during 60 seconds by \*\*, and it is propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA). A lost part of the thickness of this antireflection film when being immersed for 60 seconds in inside was 0%. The engine performance of this coating formulation for antireflection film was evaluated using the photoresist of Example 1. The film of about 40nm thickness was coated on silicon wear using the coating formulation for antireflection film of this example, and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 200 \*\*. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing during 60 seconds was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer.

Imagewise exposure was carried out using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line at the time of observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

Example [ ] 14 o-hydroxyphenyl methacrylate 53.4g (0.3 mols) anhydrous tetrahydrofuran 80.1g -- inside -- dissolving -- and this solution -- 2 and 2'- Azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru) 5.34g was added. The contents were stirred at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. The solution with the viscosity was poured out into isopropanol, and the produced sludge was washed, and it was made to re-deposit twice [ further ] in isopropanol. The 40g polymer was isolated by this and it dried under reduced pressure of this by it.

Example [ ] 15 Pori (2- hydroxyphenyl methacrylate) 1.0g manufactured in Example 14, and tetrakis (methoxymethyl) The coating constituent for antireflection film was prepared by dissolving GURIKORURIRU(Powderlink which can come to hand from Cytec Industries of New Jersey and West Paterson \*\* (R)) 0.294g, and p-nitrobenzyl tosylate 0.013 g into 49g of ethyl lactates. It is this solution 0.45 micrometers and 0.2 It filtered through mum filter. BEKU processing during 60 seconds of the silicon wafer coated with this coating constituent for antireflection film is carried out at the temperature of 220 \*\*, and it is 193nm. It asked for n (refractive index) and k (extinction parameter) of this antireflection film by measuring n and k value with a polarization analysis meter. a refractive index -- 1.8087 and an extinction parameter -- 0.652 it was . The film of about 40nm thickness was coated on the silicon wafer using the coating formulation for antireflection film of this example. Subsequently, it is 500nm about the photoresist solution of Example 1. It coated with thickness and BEKU processing was carried out by 115 \*\*. Subsequently, it is 193nm about this wafer. It exposed using the exposure tool. BEKU processing during 60 seconds of this exposed wafer was carried out by 110 \*\*, and negatives were developed for 60 seconds using the 2.38-% of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide. The line when observing with a scanning electron microscope and the pattern of space did not show a standing wave, but, so, the effectiveness of this bottom layer antireflection film was shown.

---

[Translation done.]